

5. W 2638-03

PRODUCTION OF CHARGE TRANSFER COMPOUND AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR CONTAINING CHARGE TRANSFER COMPOUND THUS OBTAINED

Patent number: JP9258465
Publication date: 1997-10-03
Inventor: KIKUCHI NORIHIRO; KANAMARU TETSUO; NAKADA KOICHI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: G03G5/00; G03G5/06; G03G5/00; G03G5/06; (IPC1-7):
G03G5/06; G03G5/00
- european:
Application number: JP19960062514 19960319
Priority number(s): JP19960062514 19960319

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9258465

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress generation of impurities such as by-products and decomposed material which give bad influences on the electrophotographic characteristics and to obtain a high reaction yield of Ullmann reaction by using a specified amt. of diaryl amine compd. to a halogen compd. for synthesis. **SOLUTION:** A charge transfer compd. expressed by formula III is synthesized by Ullmann reaction of a halogen compd. of formula I and a diaryl amine compd. of formula II. When n=0, the diaryl amine compd. is used in >=3 times molar amt. as the amt. of the halogen compd. When n=1, the diaryl amine compd. is used in >=4 times molar amt. as the amt. of the halogen compd. In formulae I to III, R1, R2 are hydrogen atoms, alkyl groups such as methyl and ethyl groups which may have substituents, aralkyl groups such as benzyl and phentetyl groups which may have substituents, and R3 is a hydrogen atom, halogen atom such as iodine and bromine, or alkyl group such as methyl and ethyl group which may have substituents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-258465

(43)公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶ G 03 G 5/06 5/00	識別記号 314 101	府内整理番号 F I G 03 G 5/06 5/00	技術表示箇所 314 B 101
--	--------------------	--------------------------------------	------------------------

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全13頁)

(21)出願番号 特願平8-62514	(71)出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 平成8年(1996)3月19日	(72)発明者 菊地 嘉裕 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
	(72)発明者 金丸 哲郎 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
	(72)発明者 中田 浩一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
	(74)代理人 弁理士 山下 積平

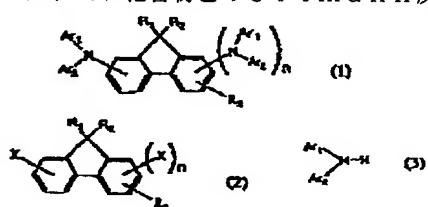
(54)【発明の名称】電荷輸送化合物の製造方法及び得られた電荷輸送化合物を含有する電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

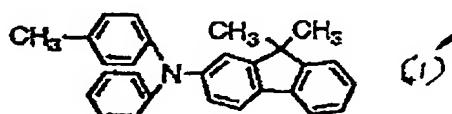
【課題】 Ullmann反応で電子写真特性に悪影響を及ぼす副生成物や分解物等の生成を抑え、しかも高収率な電荷輸送化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 式(2)のハロゲン化合物と式(3)のジアリールアミン化合物とのUllmann反応による*

*式(1)の電荷輸送化合物を製造方法において、n=0の場合、ハロゲン化合物に対し3倍モル量以上のジアリールアミン化合物を使用し、n=1の場合、ハロゲン化合物に対し4倍モル量以上のジアリールアミン化合物を使用して合成する製造方法及び電子写真感光体。



例：



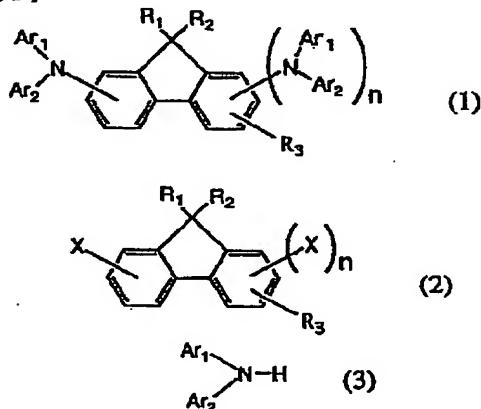
例：2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン(2)

例：4-メチルジフェニルアミン(3)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(2)のハロゲン化合物と下記一般式(3)のジアリールアミン化合物とのU11m an n反応により下記一般式(1)の電荷輸送化合物を合成する電荷輸送化合物の製造方法において、n=0の場合、ハロゲン化合物に対し3倍モル量以上のジアリールアミン化合物を使用し、n=1の場合、ハロゲン化合物に対し4倍モル量以上のジアリールアミン化合物を使用して合成することを特徴とする電荷輸送化合物の製造方法。

【化1】



(式中、R₁及びR₂は水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示し、R₃は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基またはアルコキシ基を示す。Ar₁及びAr₂はアリール基を示し、Xはハロゲン原子を示す。また、nは0または1の何れかである。)

【請求項2】 U11m an n反応の際の温度が200℃以上である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ジアリールアミン化合物を反応溶媒として使用する請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3の何れかに記載の製造方法により得られた電荷輸送化合物を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真感光体や有機電界発光素子に用いる電荷輸送化合物の新規な製造方法及び得られた該電荷輸送化合物を含有する電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真感光体や有機電界発光素子に用いる電荷輸送化合物として数多くの研究開発がなされ、ヒドロゾン化合物、スチリル化合物、トリアリールアミン化合物、ブタジエン化合物等、数多くの化合物が提案されている。そのなかでも本発明に係わるフルオレン骨格を有する電荷輸送化合物は、例えば特開昭62-208054号、特開平2-230255号、特開平

5-313386号、特開平5-300220号、特開平5-27463号公報等に提案されている。それらの化合物の合成法の一つとして対応するハロゲン化されたフルオレン化合物と対応するジアリールアミン化合物のU11m an n反応により合成されている。

【0003】 通常、これらの製造方法は、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性触媒と銅、ハロゲン化銅あるいは酸化銅のような金属触媒存在下で、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、p-シメン、o-ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、ニトロベンゼン等の反応溶媒を使用し、ハロゲン化合物に対してアリールアミン化合物を等モルから多くて2倍モル程度使用し150~200℃位の高温で反応される。

【0004】 このような反応では、高温での反応時間が長く、原料や反応生成物の分解や副反応がかなり生じてしまい、電子写真特性に悪影響を及ぼす着色性の不純物や分解物がかなりの量生成し、かつ十分満足する収率を得られていないのが現状である。更に、これらの副生成物や分解物を除去するため、再結晶法やカラムクロマト法の精製手法がとられているが、再結晶法では副生成物や着色成分の除去が十分でなかったり、それらの不純物を除去するために、かなり目的化合物の電荷輸送化合物をも溶解する溶剤での再結晶や数回におよぶ再結晶等を余儀なくされ、収率が低くなったりした。また、カラムクロマト法では、高価なクロマト用シリカやアルミナを使用し、かつ引火性等で危険な有機溶媒を大量に使用する等コスト及び安全性等の面で問題がある。

【0005】 上記の様に、反応の収率が低くかつ反応で生じた副生成物や分解物等を更に除く精製段階が主要因として、電荷輸送化合物のコストは高くなっているのが現状である。

【0006】 【発明が解決しようとする課題】 上記問題点を解決するために、U11m an n反応で電子写真特性に悪影響を及ぼす副生成物や分解物等の不純物の生成を極力抑え、高収率な反応を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、下記一般式(2)のハロゲン化合物と下記一般式(3)のジアリールアミン化合物とのU11m an n反応により下記一般式(1)の電荷輸送化合物を合成する電荷輸送化合物の製造方法において、n=0の場合、ハロゲン化合物に対し3倍モル量以上のジアリールアミン化合物を使用し、n=1の場合、ハロゲン化合物に対し4倍モル量以上のジアリールアミン化合物を使用して合成することが上記課題を解決するのに極めて有効であることを見い出し本発明に至った。

【0008】

リウム、酢酸ナトリウム等のアルカリ塩と共に溶媒中またはジアリールアミンを溶媒として150～200度程度の温度で反応させることにより製造する。この場合、反応溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、p-シメン、キノリン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、ニトロベンゼン等が挙げることができる。

【0011】但し、反応は上記溶媒を用いるよりジアリールアミンを反応溶媒として使用した方が、反応温度を広範囲に設定でき、かつ副生成物や分解物等の不純物生成量が少なくかつ反応時間も短いという利点があり特に好ましい。

【0012】反応温度は200℃以上であることが好ましく、特には200～250℃が特に好ましく、更には窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で反応を行う方が更に好ましい。

【0013】また、使用したジアリールアミンは反応終了後、減圧下で濃縮することにより回収再利用が可能で有り、使用するジアリールアミン化合物は1バッチの得量や回収等を考慮すると、ハロゲン化合物に対して $n=0$ の場合は4～20倍モル量、 $n=1$ の場合は5～30倍モル量が特に好ましい。

【0014】また、一般式(2)のハロゲン化合物は反応性の点で常圧で反応できるヨウ素である場合が特に好ましい。

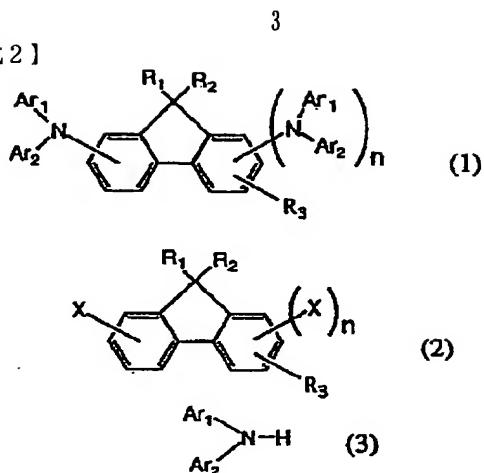
【0015】本発明の方法で製造すれば従来の方法に比べ、副生成物や分解物等の不純物の生成が極めて抑えられ、高収率でかつ精製容易な電荷輸送化合物を提供することができる。

【0016】以下に一般式(1)で示される電荷輸送化合物の具体例を示すがこれらの化合物に限定される訳ではない。

【0017】

【化3】

【化2】



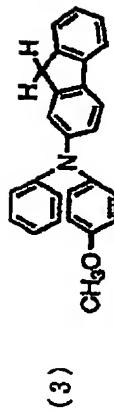
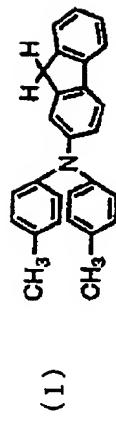
(式中、R₁ 及びR₂ は水素原子、置換基を有してもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル、フェネチル等のアラルキル基または置換基を有してもよいフェニル、ナフチル等のアリール基を示し、R₃ は水素原子、ヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、置換基を有してもよいメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、置換基を有してもよいベンジル、フェネチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基を示す。尚、R₁ とR₂ は閉環し環を形成してもよい。
【0009】Ar₁ 及びAr₂ は置換基を有してもよいフェニル、ナフチル、アンスリル、ピレニル等のアリール基を示し、Xはヨウ素、臭素、塩素等のハロゲン原子を示す。また、nは0または1の何れかである。)

また、R₁、R₂、R₃、Ar₁ 及びAr₂ が有してもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基、ベンジル、フェネチル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等のアルコキシ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、トリフロロメチル基等が挙げられる。

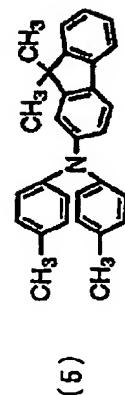
【0010】反応は通常、銅粉、酸化銅あるいはハロゲン化銅等の存在下、反応で生ずるハロゲン化水素を中和するために水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナト

[化合物例]

[0018]



(4)



【化4】

(6)

三

8

三

六

CN1C=CC2=C(C=C1)C(C(C(C)C3=CC=C4=C(C=C3)C(C(C)C=C4)C5=CC=C6=C(C=C5)C(C(C)C=C6)C7=CC=C8=C(C=C7)C(C(C)C=C8)C9=CC=C10=C(C=C9)C(C(C)C=C10)C=C2)C

The chemical structure shows a central nitrogen atom bonded to a phenyl group and a 2-methyl-1-phenylpropyl group. The 2-methyl-1-phenylpropyl group consists of a phenyl ring attached to a propyl chain at the 2-position, with a methyl group on the propyl chain.

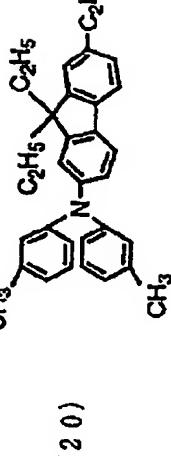
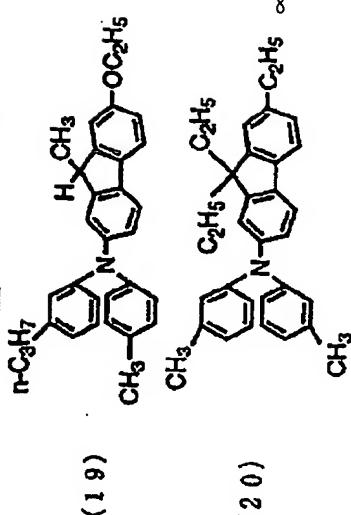
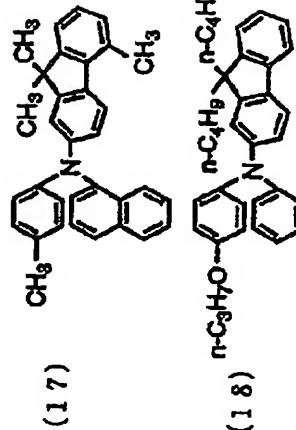
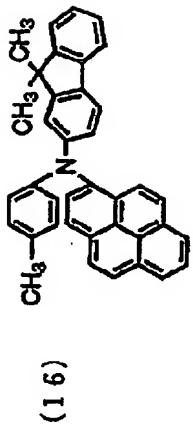
(4)

The chemical structure shows a central carbon atom bonded to two phenyl groups (one with a methyl group) and two CH_2 groups, which are further bonded to a phenyl ring.

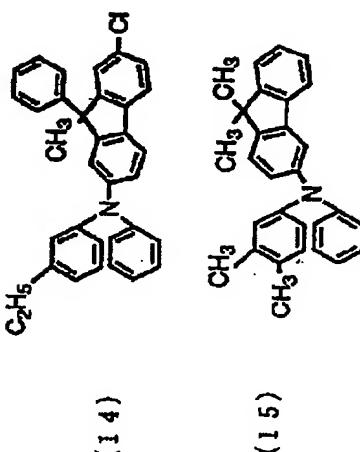
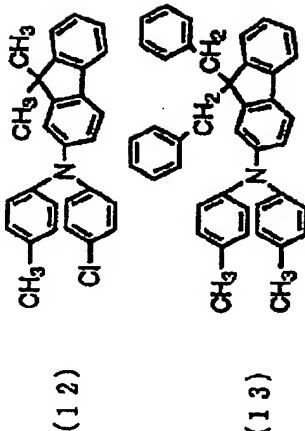
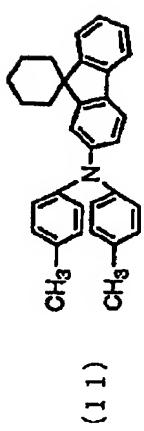
特開平9-258465
6

(5)

7



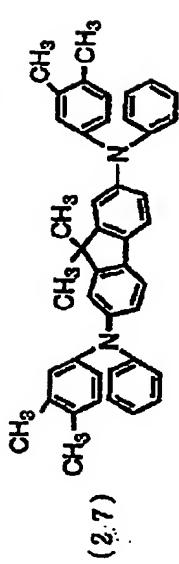
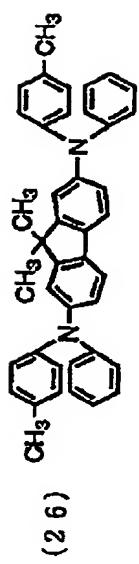
8



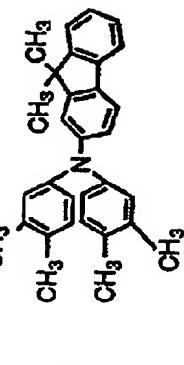
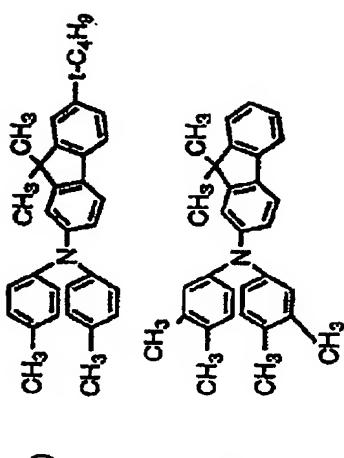
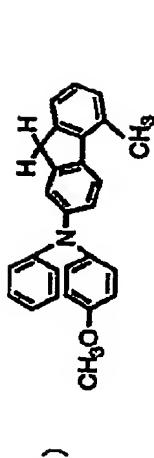
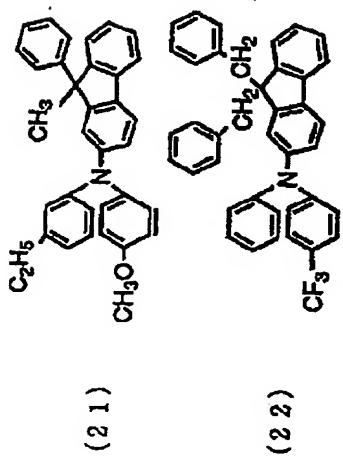
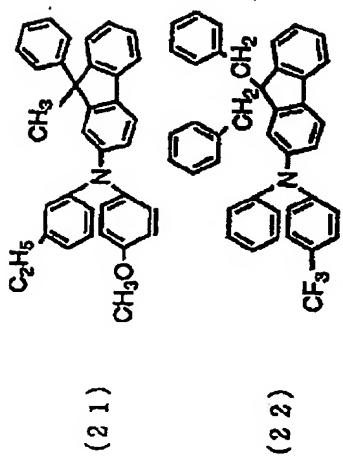
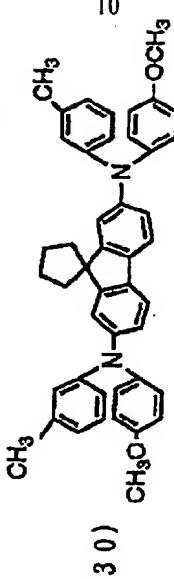
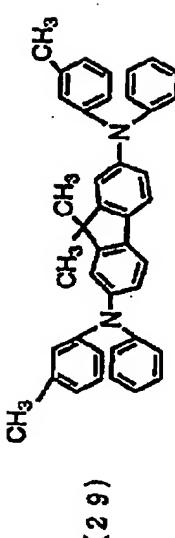
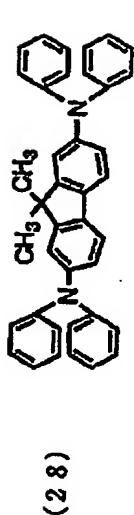
[0019]

【化5】

9

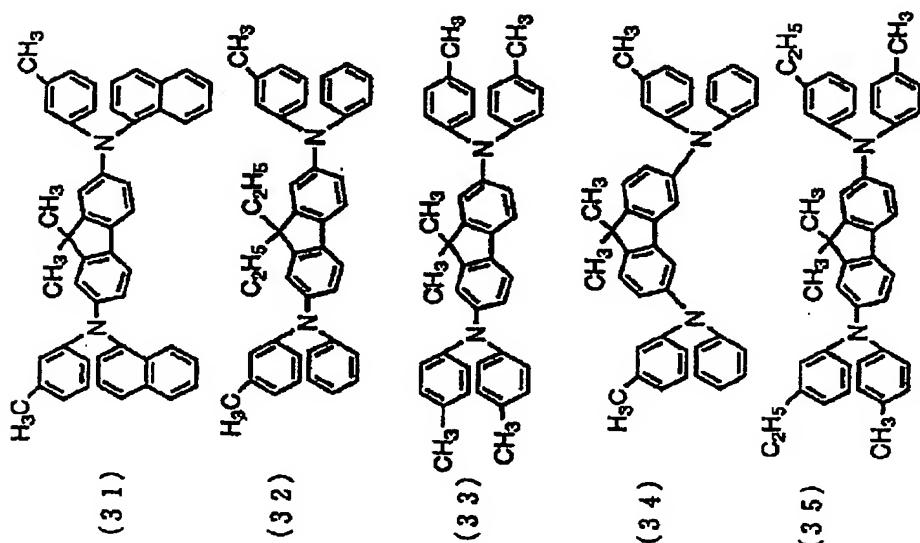
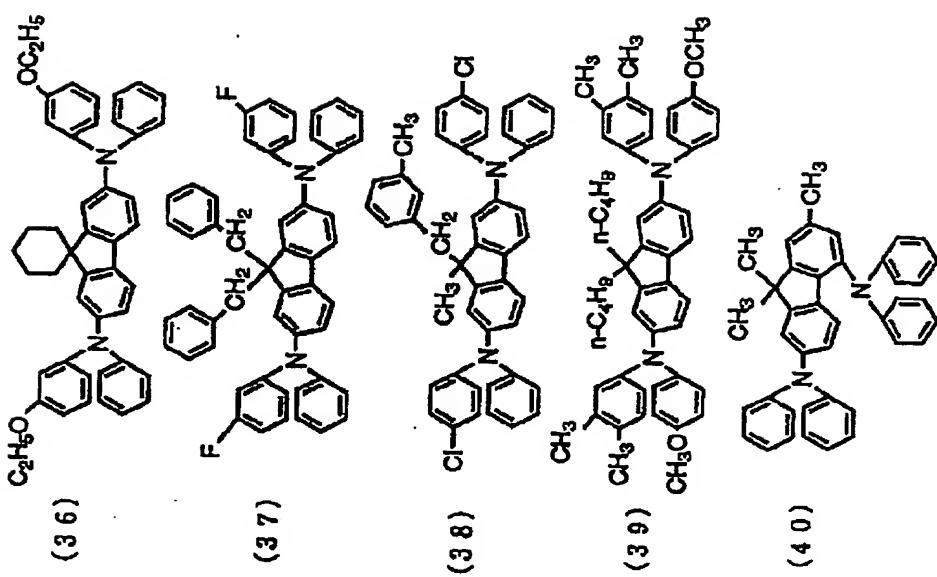


(6)



【0020】

【化6】



【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明する。

(実施例1)

【例示化合物No. (7)の合成】2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン1.0 g (3.1. 2mmol)、4-メチルジフェニルアミン45.8 g (25.0 mmol)、炭酸カリウム10.8 g (78.1 mmol)及び銅粉9.9 g (15.6 mmol)を窒素気流下210°Cで加熱攪拌を行った。反応液を30分ごとに採取し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)で反応の経過を追跡した。そしてHPLCでの転化率【例示化合物No. (7) Area/例示化合物No. (7) Area + Σ

40 一體Area】が9.8%を超えた時点で反応を終了した。反応時間は2時間であった。反応液を室温まで冷却後、トルエン20m1を加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の4-メチルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン100m1を加え、そこにアルミナ10gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン70m1を加え結晶を晶析させ目的化合物を10.7gを得た(HPLC純度: 99.7%、融点: 103°C、收率: 91.3%)。結果を表1にも示す。

【0022】(実施例2)実施例1で反応溶媒として二トロベンゼンを40m1使用した以外は実施例1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示

す。

【0023】(実施例3) 実施例1での4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を22.9g(125mmol)にした以外は実施例1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0024】(実施例4) 実施例1で4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を34.3g(187mmol)にし、更に反応温度を185℃にした以外は実施例1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0025】(実施例5) 実施例4で反応溶媒としてジクロロベンゼンを30ml使用した以外は実施例4と同*

* 様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0026】(比較例1) 実施例2で4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を11.4g(62mmol)にした以外は実施例2と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0027】(比較例2) 実施例5で4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を8.6g(47mmol)にした以外は実施例5と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

表1

	ヨード体量 [g]	アミン量 [g]	反応溶媒	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例(1)	10	45.8	—	210	2.0	91.3	99.7
実施例(2)	10	45.8	ニトロベンゼン40ml	210	3.0	84.5	99.0
実施例(3)	10	22.9	—	210	3.0	86.5	99.4
実施例(4)	10	34.3	—	185	5.5	83.0	99.6
実施例(5)	10	34.3	ジクロロベンゼン30ml	185	6.6	80.0	99.1
比較例(1)	10	11.4	ニトロベンゼン40ml	210	10	52.5	97.1
比較例(2)	10	8.6	ジクロロベンゼン30ml	185	13	55.4	98.0

【0029】(比較例3) 比較例1で得られた化合物5gをメチルエチルケトン15mlで2回再結晶を行い3.1g得た(HPLC純度:98.6%)。

【0030】(実施例6)

[例示化合物No.(29)の合成] 2,7-ジヨード-9,9-ジメチルフルオレン20g(44.8mmol)、3-メチルジフェニルアミン82.5g(450mmol)、炭酸カリウム20g(145mmol)及び銅粉14.2g(223mmol)を窒素気流下210℃で加熱攪拌を行った。反応液を30分ごとに採取し、HPLCで反応の経過を追跡した。そしてHPLCでの転化率[例示化合物No.(29)Area/例示化合物No.(29)Area+ジヨード体Area+2-ヨード-7-(3'-メチルジフェニルアミノ)-9,9-ジメチルフルオレンArea]が98%を超えた時点で反応を終了した。反応時間は2.5時間であった。反応液を室温まで冷却後、トルエン50mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の3-メチルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン300mlを加え、そこに活性炭10gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンを減圧下で除去

後、残留物にメチルエチルケトン250mlを加え結晶を晶析させ目的化合物を22.0g得た(HPLC純度:99.6%、融点:193℃、収率:88.1%)。結果を表2にも示す。

【0031】(実施例7) 実施例6での3-メチルジフェニルアミンの仕込み量を41.1g(224mmol)にした以外は実施例1と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0032】(実施例8) 実施例7で反応溶媒としてトリクロロベンゼンを50ml使用した以外は実施例7と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0033】(比較例4) 実施例8で4-メチルジフェニルアミンの仕込み量を20.5g(112mmol)にした以外は実施例8と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0034】(比較例5) 比較例4で反応溶媒をニトロベンゼンにした以外は実施例6と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表2に示す。

【0035】

【表2】

表2

	ヨード体量 (g)	アミン量 (g)	反応溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例(6)	20	82.5	—	210	2.5	88.1	99.6
実施例(7)	20	41.1	—	210	3.5	84.5	99.2
実施例(8)	20	41.1	トリクロロベンゼン50ml	210	4.0	81.5	99.0
比較例(4)	20	20.5	トリクロロベンゼン50ml	210	11	65.5	97.6
比較例(5)	20	20.5	ニトロベンゼン50ml	210	12	58.4	97.0

【0036】(比較例6) 比較例4で得られた化合物1 0 gをトルエン/ヘキサン(2/1) 50mlで再結晶を行い7.9 g得た(HPLC純度: 98.3%)。

【0037】(実施例9)

[例示化合物No. (5)の合成] 2-ヨード-9, 9-ジメチルフルオレン10 g (31.2 mmol)、4, 4'-ジメチルジフェニルアミン30.8 g (15.6 mmol)、炭酸カリウム8.6 g (62.2 mmol)及び銅粉9.9 g (15.6 mmol)をジクロロベンゼン30mlに加え、窒素気流下190°Cで加熱攪拌を行った。反応液を30分ごとに採取し、HPLCで反応の経過を実施例1と同様な手法で追跡し、転化率が98%を超えた時点で反応を終了した。反応時間は3.5時間であった。反応液を室温まで冷却後、トルエン20mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン、ジクロロベンゼン及び過剰の4, 4'-ジメチルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン1*

* 00mlを加え、シリカゲル10 gを充填したカラム(20mmΦ)を通した。更に20mlのトルエンでシリカを洗い流し、先のカラム通過液と合わせ、減圧下でトルエンを除去した。残留物にアセトン50mlを加え目的化合物を10.4 g得た(HPLC純度: 99.2%、融点: 143°C、収率: 85.5%)。結果を表3にも示す。

20 【0038】(実施例10) 実施例9でジクロロベンゼンを用いなかった以外は実施例9と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表3に示す。

【0039】(比較例7) 実施例9での4, 4'-ジメチルジフェニルアミンの仕込み量を7.4 g (37.5 mmol)にした以外は実施例9と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

表3

	ヨード体量 (g)	アミン量 (g)	反応溶媒	反応温度 (°C)	反応時間 (時間)	収率 (%)	純度 (%)
実施例(9)	10	30.8	ジクロロベンゼン30ml	190	3.5	85.5	99.2
実施例(10)	10	30.8	—	190	2.5	88.5	99.8
比較例(7)	10	7.4	ジクロロベンゼン30ml	190	12	62.5	96.9

【0041】(実施例11)

[例示化合物No. (35)の合成] 2, 7-ジヨード-9, 9-ジメチルフルオレン10 g (22.4 mmol)、4-メチル-3'-エチルジフェニルアミン23.7 g (11.2 mmol)、炭酸カリウム9.3 g (67.3 mmol)及び銅粉5.7 g (9.0 mmol)を窒素気流下200°Cで加熱攪拌を行った。反応液を30分ごとに採取し、HPLCで反応の経過を実施例6と同様な手法で反応を追跡し、HPLCでの転化率が98%を超えた時点で反応を終了した。反応時間は3時間であった。反応液を室温まで冷却後、トルエン30mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン

及び過剰の4-メチル-3'-エチルジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン100mlを加え、そこに活性炭8 gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン100mlを加え結晶を晶析させ目的化合物を11.8 g得た(HPLC純度: 99.1%、融点: 129°C、収率: 85.9%)。結果を表4にも示す。

50 【0042】(実施例12) 実施例11での4-メチル-3'-エチルジフェニルアミンの仕込み量を47.4 g (224 mmol)にし且つ反応温度を210°Cにした以外は実施例11と同様に手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0043】(実施例13) 実施例11で反応溶媒として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを30ml使用した以外は実施例11と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0044】(比較例8) 実施例13での4-メチル-3'-エチルジフェニルアミンの仕込み量を14.2g(6.7mmol)にした以外は実施例13と同様の手法*

*で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0045】(比較例9) 比較例8での反応溶媒をニトロベンゼン30mlにした以外は比較例6と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

表4

	ヨード体量(g)	アソニム量(g)	反応溶媒	反応温度(℃)	反応時間(時間)	収率(%)	純度(%)
実施例(11)	10	23.7	-	200	3.0	85.9	99.1
実施例(12)	10	47.4	-	210	2.5	87.5	99.4
実施例(13)	10	23.7	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン30ml	200	4.0	79.5	99.0
比較例(8)	10	14.2	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン30ml	200	10.0	60.2	98.1
比較例(9)	10	14.2	ニトロベンゼン30ml	200	8.5	58.4	97.3

【0047】(比較例10) 比較例8で得られた化合物5gをメチルエチルケトン20mlで再結晶を行い3.6g得た(HPLC純度:98.7%)。

【0048】(実施例14)

[例示化合物No.(10)の合成] 2-ヨード-7-エチル-9,9-ジメチルフルオレン10g(28.7mmol)、3,4-ジメチル-4'-メトキシジフェニルアミン30.4g(14.4mmol)、炭酸カリウム6.5g(4.7mmol)及び銅粉9.9g(1.56mmol)を窒素気流下220℃で加熱攪拌を行った。実施例1と同様の手法で反応を追跡し、HPLCでの転化率が98%を超えた時点で反応を終了した。反応時間は2時間であった。反応液を室温まで冷却後、トルエン20mlを加えた後不溶物を濾過除去し、減圧下でトルエン及び過剰の3,4-ジメチル-4'-メトキシジフェニルアミンを留去、回収した。残留物にトルエン1※

※20mlを加え、そこに活性炭5gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンに活性白土20gを加え30分攪拌後濾過し、濾液のトルエンを減圧下で除去後、残留物にアセトン/メタノール(1/1)100mlを加え結晶を晶析させ目的化合物を10.8g得た(HPLC純度:99.0%、融点:137℃、収率:84.0%)。結果を表5にも示す。

【0049】(比較例11) 実施例14の3,4-ジメチル-4'-メトキシジフェニルアミンの仕込み量を12.1g(57.3mmol)にし、反応溶媒としてジクロロベンゼン30mlを使用し且つ反応温度を190℃にした以外は実施例14と同様の手法で反応及び後処理を行った。その結果を表5に示す。

【0050】

【表5】

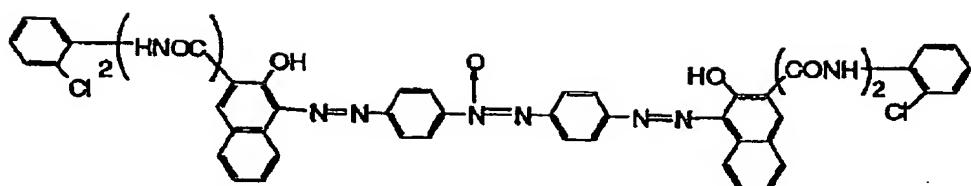
表5

	ヨード体量(g)	アソニム量(g)	反応溶媒	反応温度(℃)	反応時間(時間)	収率(%)	純度(%)
実施例(14)	10	30.4	-	220	2	84.0	99.0
比較例(11)	10	12.1	ジクロロベンゼン30ml	190	11	50.4	97.7

【0051】(実施例15) アルミニ基盤上に、N-メトキシメチル化ナイロン樹脂(重量平均分子量:35,000)5gとアルコール可溶性重合ナイロン樹脂(重量平均分子量:30,000)10gをメタノール90gに溶解した液をマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が1μmの下引き層を設けた。

【0052】次に、下記構造式で示されるビスアゾ顔料15gをブチラール樹脂(ブチラール化度6.0mol%)7.5gをシクロヘキサノン280mlにて溶解した液とともにサンドミルで24時間分散し、塗工液を調整した。

【化7】



【0054】この塗工液をアルミシート上に乾燥後の膜厚が $0.15\mu\text{m}$ となるようにマイヤーバーで塗布し電荷発生層を作製した。

【0055】次に、電荷輸送物質として前記実施例

(1) 得られた化合物8gとポリカーボネートZ型樹脂(重量平均分子量: 25,000)12.5gをモノクロロベンゼン80gに溶解し、この液を先の電荷発生層の上にマイヤーバーで塗布し、乾燥後の膜厚が $20\mu\text{m}$ の電荷輸送層を設け、3層の電子写真感光体を作製した。

【0056】このようにして作製した電子写真感光体を川口電気(株)製静電複写紙試験装置Model-S P-428を用いてスタチック方式で-5KVでコロナ帯電し、暗所で1秒間保持したあと表面電位(V_s)、次いでタンクスステンランプの光を感光体表面における照度が 20 Lux で露光し帶電特性を調べた。帶電特性としては、表面電位(V_s)と1秒間暗減衰させた時の電位(V_i)を $1/5$ にさせるのに必要な露光量(E_{irr})並びに $30\text{ Lux}\cdot\text{sec}$ の露光量で照射した後の表面電位(V_f)を各々測定した。

【0057】更に、繰り返し使用した時の明部電位と暗部電位の変動を測定するために、本実施例で作製した感

光体を、キヤノン(株)製P C複写機NP-3825の感光体ドラム用シリンダーに貼つけて、同機で3,000枚複写を行い、初期と3,000枚複写後の明部電位(V_L)の変動分 ΔV_L 及び暗部電位(V_D)の変動分 ΔV_D を測定した。

【0058】尚、初期の V_D と V_L はそれぞれ-700V、-200Vとなるように設定した。その結果を表6に示す。

【0059】(実施例16~23)実施例11で用いた電荷輸送化合物を、実施例(2)、(3)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10)及び(14)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例11と同様な方法で感光体を作製し、同ような評価を行った。その結果を表6に示す。

【0060】(比較例12~18)実施例11で用いた電荷輸送化合物を比較例(1)、(2)、(3)、(4)、(6)、(7)及び(11)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例11と同様な方法で感光体を作製し、同ような評価を行った。その結果を表6に示す。

【0061】

【表6】

表6

電荷輸送 化合物	初期特性	3,000枚後の電位変動				
		V _o (-V)	V _t (-V)	V _r (-V)	E _{1/2} /φ (lux·sec)	ΔV _D (V)
実施例15 実施例(1)	700	696	0	1.0	-5	+5
実施例16 実施例(2)	698	694	2	1.2	-10	+10
実施例17 実施例(3)	700	705	0	1.1	-5	+5
実施例18 実施例(5)	700	692	5	1.3	-5	+15
実施例19 実施例(6)	705	700	0	1.4	-10	-10
実施例20 実施例(8)	699	695	3	1.5	-15	-15
実施例21 実施例(9)	700	695	3	0.9	-10	+10
実施例22 実施例(10)	700	695	0	0.9	0	+5
実施例23 実施例(14)	697	692	2	1.1	-10	-10
比較例12 比較例(1)	695	688	30	2.1	+20	+45
比較例13 比較例(2)	700	685	25	2.0	+15	+60
比較例14 比較例(3)	697	692	15	2.4	+20	+35
比較例15 比較例(4)	695	690	20	2.5	-20	-55
比較例16 比較例(6)	696	690	18	2.4	-20	-40
比較例17 比較例(7)	696	687	15	1.7	+25	+40
比較例18 比較例(11)	694	680	20	1.9	-45	-35

【0062】(実施例24) チタニルオキシフタロシアニン5gをシクロヘキサン180gフェノシキ樹脂4gを溶かした液に加えてポールミルで36時間分散した。この分散液をアルミシート上にブレードコーティング法により塗布乾燥後の膜厚が0.15μmの電荷発生層を形成した。

【0063】次に、電荷輸送物質として前記実施例(7)で得られた化合物8gとポリカーボネート樹脂(重量平均分子量:30,000)9.0gをモノクロロベンゼン80gに溶解し、この液を先の電荷発生層の上にブレードコーティング法で塗布し、乾燥後の膜厚が22μmの電荷輸送層を設け、2層の電子写真感光体を作製した。

【0064】得られた感光体をレーザービームプリンター(商品名:LB P-S X、キヤノン製)の改造機のシリンドーに貼つけて暗部電位が-700(V)になるよう帯電設定し、これに802nmのレーザー光を照射

して-700(V)の電位を-100(V)迄に下げるのに必要な光量を測定し感度とした。更に、20μJ/cm²の光量を照射した場合の電位を残留電位(V_r)として測定した。その結果を表7に示す。

【0065】(実施例25~26) 実施例24で用いた電荷輸送化合物を、実施例(11)及び(13)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例24と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表7に示す。

【0066】(比較例19~22) 実施例24で用いた電荷輸送化合物を、比較例(4)、(8)、(9)及び(10)で得られた電荷輸送化合物に変えた以外は実施例24と同様な方法で感光体を作製し、同様な評価を行った。その結果を表7に示す。

【0067】
【表7】

	電荷輸送化合物	感度($\mu J/cm^2$)	残留電位 V_r (-V)
実施例24	実施例(7)	0.19	25
実施例25	実施例(11)	0.18	15
実施例26	実施例(13)	0.17	10
比較例19	比較例(4)	0.34	75
比較例20	比較例(8)	0.46	95
比較例21	比較例(9)	0.35	72
比較例22	比較例(10)	0.30	55

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、従来の方法に比べ本発明の合成法を用いると、反応時間の短縮は勿論、高収率であり且つ純度も高い電荷輸送化合物を得ることができた。

【0069】また、本発明の合成を用いると、電子写真特性に悪影響を及ぼす副生成物や分解物等の不純物の生成が少なく、極めて簡便な精製法により電子写真感光体に用いる電荷輸送化合物を提供することができた。